

## بررسی عملکرد ترکیبات شیمیایی سولفات فرو، کلروفریک و هیپوکلریت کلسیم در حذف سولفید هیدروژن و سولفیدازپساب های صنعتی

علی تریان<sup>۱</sup>

امیر حسام حسنی<sup>۲</sup> (عهده دار مکاتبات)

لیلی شفیعی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۸۵/۱/۱۴

تاریخ پذیرش: ۸۵/۴/۱۹

### چکیده

در این تحقیق عملکرد سه ماده شیمیایی سولفات فرو، کلروفریک و هیپوکلریت کلسیم و تاثیر افزایش  $TDS$  بر آن ها در حذف سولفید بررسی شده است. این مطالعه نشان داد که ترسیب شیمیایی با استفاده از این سه ماده شیمیایی روش مناسبی جهت تصفیه این گونه پساب ها است. با تغییر  $pH$  از محدوده ۴ تا ۹ در محدوده غلظت  $0/95-47/05 \text{ mg/L}$  سولفید با بررسی ۹۷ نمونه پساب بیشترین بازده حذف سولفید در حدود  $66/21-61/38\%$  در  $pH=7$  حاصل گردید. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق سولفات فرو با غلظت  $5-200 \text{ mg/L}$  در محدوده غلظت  $0/95-47/05 \text{ mg/L}$  سولفید با بررسی ۵۹ نمونه پساب دارای بازده حذف سولفید در حدود  $73/94-55/79\%$  می باشد. کلروفریک با غلظت  $100-2 \text{ mg/L}$  در محدوده غلظت  $0/95-47/05 \text{ mg/L}$  سولفید با بررسی ۶۲ نمونه پساب دارای بازده حذف سولفید در حدود  $84/2-67/5\%$  می باشد. هیپوکلریت کلسیم با غلظت  $500-10 \text{ mg/L}$  در محدوده غلظت  $0/95-47/05 \text{ mg/L}$  سولفید با بررسی ۶۰ نمونه پساب دارای بازده حذف سولفید در حدود  $80/85-62/17\%$  می باشد. بنابراین مشاهده می شود که نسبت یون فریک، یون فرو و یون هیپوکلریت به یون سولفید به ترتیب ۲، ۵ و ۱۰ می باشد و کلروفریک با غلظت کمتر دارای بازده حذف بیشتر می باشد. همچنین نتایج این بررسی نشان داد که کاهش درصد حذف سولفید توسط سولفات فرو، کلروفریک و هیپوکلریت کلسیم با افزایش  $TDS$  تا  $1000 \text{ mg/L}$  محسوس نبوده و با افزایش  $TDS$  تا  $1500 \text{ mg/L}$  کاهش درصد حذف سولفید چشم گیر است.

واژه های کلیدی: سولفات فرو، کلروفریک، هیپوکلریت کلسیم، سولفید هیدروژن، ترسیب شیمیایی.

۱- دانشیار، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران

۲- استادیار، دانشکده محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

و گوگرد تولید می شود. در pH بیشتر از ۱۰ در اثر اکسایش سولفید توسط آب اکسیژنه، سولفات تولید می شود (۵).

– اکسایش در حضور کاتالیست: اکسایش سولفید به تیوسولفات، گوگرد و سولفات در محلول آبی در حضور کاتالیست Metal-phthalocyanine صورت می پذیرد. یکی از موثرترین کاتالیست ها

*Cobalt(II)4,4',4'',4'''-tetrasulfophthalocyanine* است (۶).

– استفاده از پتاسیم پرمنگنات: پتاسیم پرمنگنات یک اکسید کننده نسبتاً قوی می باشد و می تواند با ترکیبات عادی مولد بو واکنش دهد. به طور کلی پتاسیم پرمنگنات یک اکسیدان موثر در کنترل  $H_2S$  است (۷).

– استفاده از ترکیبات آهن: مکانیزم عمل کنترل بوی ناشی از  $H_2S$  توسط ترکیبات آهن، تشکیل رسوب غیر محلول  $FeS$  است. واکنش ترکیبات آهن و  $H_2S$  به pH بستگی دارد. pH پایین تر بازده آهن راکاهش می دهد (۸).

۳- حذف بیولوژیکی:

استفاده از گونه تیوباسیلوس دنیتریفیکانس مقاوم در مقابل سولفید همراه با باکتری های هتروتروف تولیدکننده لخته جهت اکسایش سولفید معدنی از آب ترش درستون های حباب دار با جریان روبه بالا یکی از روش های حذف سولفید به شمار می رود (۹).

بر اساس مطالعات انجام گرفته در تصفیه خانه کالیفرنیا که در حدود ۲۸۰ تن کلر در سال برای کنترل در جریان فاضلاب ورودی استفاده کردند، میزان کلراستفاده شده  $9\text{ mg/L}$  یا  $1.6$  نسبت وزنی کلر برای کل سولفید بود. همچنین بر اساس مطالعات انجام شده توسط واحد کنترل آلودگی آب در تصفیه خانه سن جوز و سنتاکلارا در کالیفرنیا که فاضلاب را از سه پذیرنده دریافت می کند، کلر به دو محل برای کنترل بو در این تصفیه خانه تزریق می گردد و نسبت دز در بالا دست ۱: ۷-۸ (سولفید: کلر) به دست آمده است (۱۰).

سولفید هیدروژن سبب اختلال در تصفیه بیولوژیکی، خوردگی در سازه های فلزی و سیمانی، ایجاد طعم و بو، تشدید فعالیت باکتری های احیا کننده گوگرد و آلودگی منابع آب های سطحی و زیرزمینی می شود. یکی از آلاینده های محیط زیست در پساب های صنعتی، خصوصاً پساب های حاصل از واحدهای نمک زدایی نفت و یا پالایشگاه ها و واحدهای تولید آب سنگین وجود سولفید هیدروژن و بعضاً نمک های سولفید در این گونه پساب ها می باشد که در صورت راه یابی به منابع آب سطحی و زیرزمینی سبب ایجاد طعم و بوی نامناسب در منابع آبی و فعالیت باکتری های احیا کننده گوگرد (SRB) و آلودگی این منابع می شود.

بر اساس مطالعات انجام شده روش های تصفیه پساب این صنایع به شرح ذیل است:

۱- حذف فیزیکی

– برج عریان سازی (Stripping): در این روش جداسازی سولفید هیدروژن از پساب مدنظر می باشد. انواع مختلف دستگاه های عریان سازی  $H_2S$  طراحی شده است که از آن جمله می توان سینی دار یا آکنه را نام برد (۱).

– اکسایش سولفید هیدروژن در محلول های آبی به وسیله تشعشع فراصوت: سولفیدهای فلزی در حضور اصوات قابل شنود  $15\text{KHz}$  –  $1\text{KHz}$  اکسایش می یابند. اکسایش  $H_2S$  محلول در آب حاوی آرگون یا اکسیژن در فرکانس ۲۷ کیلوهرتز و شدت فراصوتی  $5\text{w/cm}^2$  (۵ وات بر سانتی متر مربع) صورت می گیرد (۲).

۲- حذف شیمیایی:

– اکسیداسیون با کلر: محصولات واکنش کلر با  $H_2S$ ، گوگرد و یا اسید سولفوریک است (۳). کلر مورد استفاده در فاضلاب حداقل ۹-۳ برابر غلظت سولفید جهت اکسیداسیون سولفید می باشد (۴).

– اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن: در فاضلاب های صنعتی استفاده از آب اکسیژنه جهت حذف سولفید بسیار متداول است. در pH کمتر از ۸/۵ قادر به اکسایش سولفید بوده

## روش تحقیق

به علت غلظت زیاد سولفید هیدروژن در نمونه اصلی پساب، رقیق سازی پساب با آب مقطر در هر مرحله از آزمایش ها جداگانه (به علت فرار بودن سولفید هیدروژن)، به غلظت های مورد نظر (۰/۹۵، ۴/۷، ۹/۴، ۲۳/۵۳، ۳۷/۶۵ و ۴۷/۰۵ میلی گرم در لیتر) صورت گرفت. اندازه گیری سولفید براساس روش Standard method 4500-S<sup>2</sup>-F از کتاب Standard method for the examination of water and wastewater. 19 edition 1992 انجام یافت.

۱. بررسی میزان حذف سولفید در غلظت های مختلف با تغییر pH: در هر یک از غلظت های سولفید در pH های ۸.۷، ۶.۵، ۴.۹ جهت بررسی بازده حذف سولفید تهیه شد. این آزمایش برای هر یک غلظت های سولفید انجام گرفت. تعداد نمونه های مورد آزمایش در این مرحله از تحقیق ۹۷ مورد بود.

۲. تعیین pH بهینه هر یک از مواد شیمیایی به منظور حذف سولفید: این مرحله از آزمایش جهت تعیین pH بهینه مواد شیمیایی سولفات فرو، کلروفریک و هیپوکلریت کلسیم که دارای بالاترین بازده حذف سولفید می باشد، صورت گرفت. تعداد نمونه های مورد آزمایش سه ماده شیمیایی جمعاً ۴۹ مورد بود.

۳. تعیین نوع و مقدار مناسب مواد شیمیایی: آزمایش جارتست در غلظت های مختلف سولفید، با اضافه کردن غلظت های مختلف مواد شیمیایی در pH بهینه آن ها، جهت تعیین بهترین غلظت صورت گرفت. سولفات فرو با غلظت های ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به ۵۹، ۱۰، ۵، ۲، کلروفریک با غلظت های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ میلی گرم

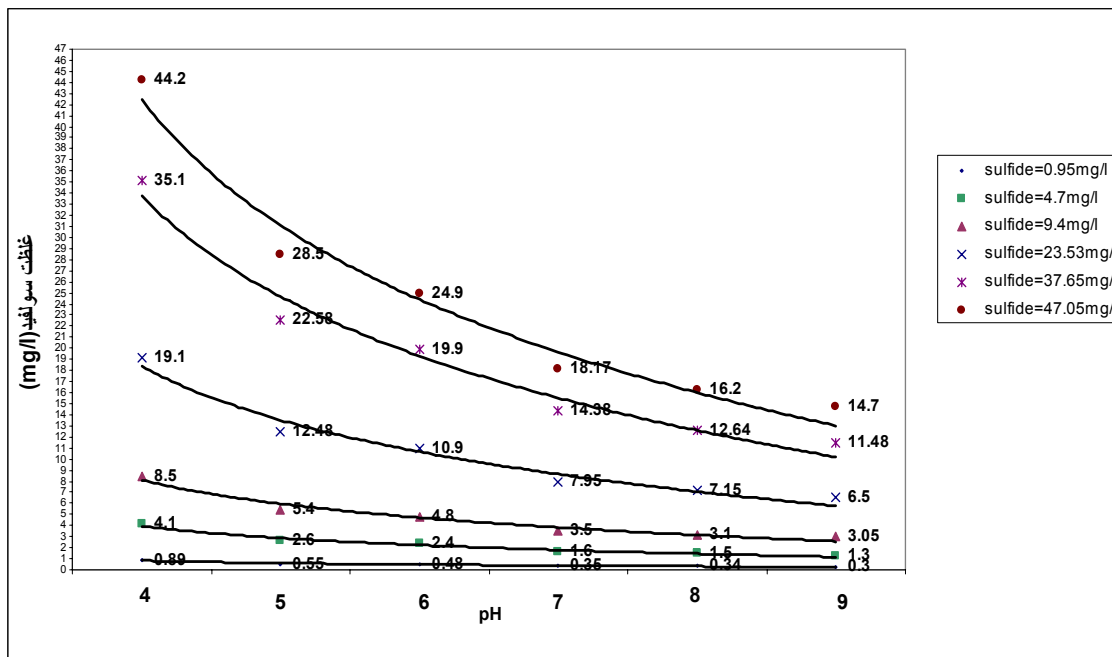
در لیتر به ۶۲ نمونه پساب و هیپوکلریت کلسیم با غلظت های با غلظت های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ و ۷۰۰ میلی گرم در لیتر به ۶۰ نمونه پساب افزوده شد.

۴. بررسی میزان تاثیر TDS بر عملکرد هر یک از ترکیبات شیمیایی مورد استفاده: با افزایش TDS پساب توسط اضافه کردن Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به غلظت های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم در لیتر در پساب با غلظت های ۴/۷ و ۳۷/۶۵ میلی گرم در لیتر سولفید عملکرد مواد شیمیایی در حذف سولفید بررسی شد. تعداد نمونه های مورد آزمایش ۲۴ عدد بود.

## نتایج

نتایج حاصل از این تحقیق به تفکیک کارهای انجام یافته، در نمودار ۱ تا ۶ ارائه شده و به شرح ذیل می باشد:

در محدوده pH ۴ تا ۹ در غلظت های ثابت ۰/۹۵ mg/L سولفید بازده حذف سولفید ۶۸/۴۲-۶/۳۲٪، در غلظت های ثابت ۴/۷ mg/L سولفید بازده حذف سولفید ۷۲/۳۴-۱۲/۷۷٪، در غلظت های ثابت ۹/۴ mg/L سولفید بازده حذف سولفید ۶۷/۵۵-۹/۵۷٪، در غلظت های ثابت ۲۳/۵۳ mg/L سولفید بازده حذف سولفید ۷۲/۳۸-۱۸/۸۳٪، در غلظت های ثابت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید بازده حذف سولفید ۶۹/۵۱-۶/۷۷٪ و در غلظت های ثابت ۴۷/۰۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۶۸/۷۶-۶/۰۶٪ به دست آمد. تغییرات غلظت سولفید در pH های مختلف در نمودار ۱ نشان داده شده است.



نمودار ۱- تغییرات غلظت سولفید بر حسب pH

در محدوده غلظت ۲-۸۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۰/۹۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۸۸/۴٪-۸۴/۲٪، در محدوده غلظت ۲-۸۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۴/۷ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۸۱/۹٪-۷۹/۸٪، در محدوده غلظت ۵-۱۰۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۹/۴ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۸۷/۲٪-۷۵٪، در محدوده غلظت ۱۰-۱۵۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۲۳/۵۳ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۵/۴٪-۶۹/۸٪، در محدوده غلظت ۲۰-۱۸۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۶/۲٪-۶۷/۳٪ و در محدوده غلظت ۵۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر کلرورفریک در غلظت های ثابت ۴۷/۰۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۰/۶٪-۶۶/۲٪ به دست آمد (نمودار ۳).

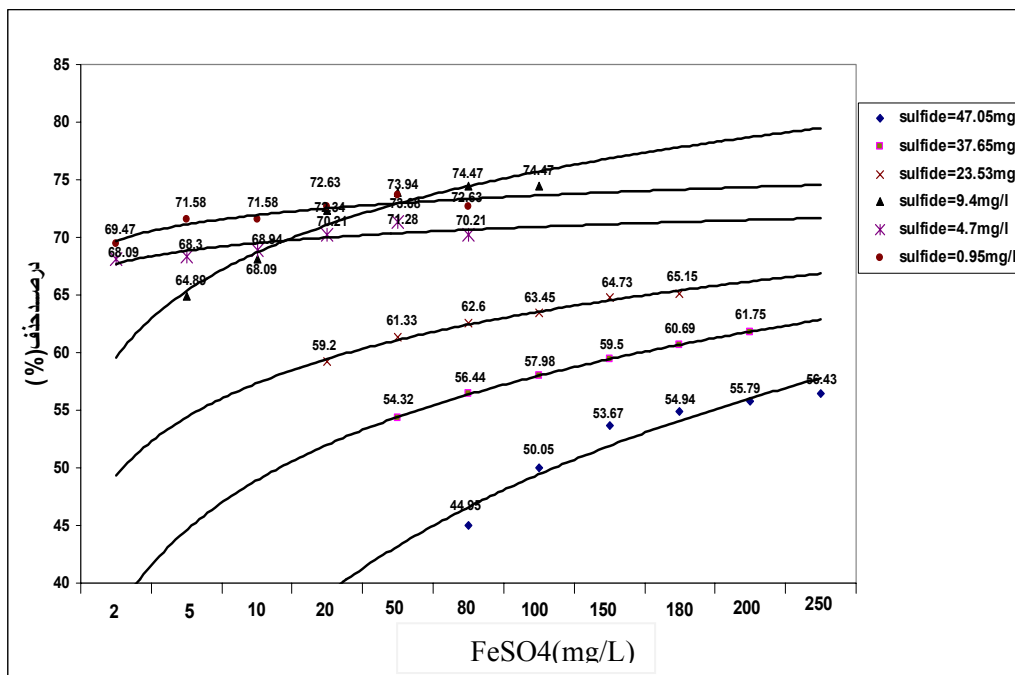
در محدوده غلظت ۲-۸۰ میلی گرم در لیتر هیپوکلریت کلسیم در غلظت های ثابت ۰/۹۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۸۴/۲۱٪-۷۵/۷۹٪، در محدوده غلظت ۱۰-۱۵۰ میلی گرم در لیتر هیپوکلریت کلسیم در غلظت های ثابت ۴/۷ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۶/۶٪-۷۴/۴۷٪،

نتایج آزمایش ها نشان داد pH های ۷، ۸ و ۵ به ترتیب در اثر افزودن مواد شیمیایی کلرورفریک، سولفات فرو و هیپوکلریت کلسیم به دلیل داشتن بیشترین میزان حذف، pH بهینه می باشد.

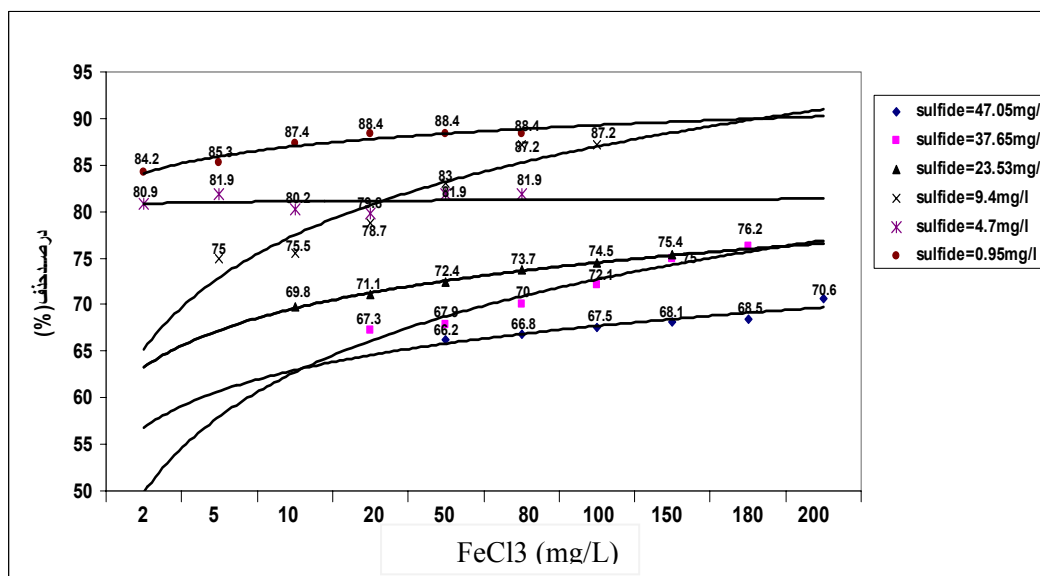
در محدوده غلظت ۲-۸۰ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۰/۹۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۳/۶۸٪-۶۹/۴۷٪، در محدوده غلظت ۲-۸۰ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۴/۷ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۱/۲۸٪-۶۸/۰۹٪، در محدوده غلظت ۱۰۰-۵ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۹/۴ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۴/۴۷٪-۶۴/۸۹٪، در محدوده غلظت ۱۸۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۲۳/۵۳ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۶۵/۱۵٪-۵۹/۲٪، در محدوده غلظت ۵۰-۲۰۰ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۵/۷۵٪-۵۴/۳۲٪ و در محدوده غلظت ۸۰-۳۰۰ میلی گرم در لیتر سولفات فرو در غلظت های ثابت ۴۷/۰۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۵۶/۴۳٪-۴۴/۹۵٪ به دست آمد (نمودار ۲).

کلسیم درغلظت های ثابت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۴/۷۷٪-۶۱/۲۲٪ و درمحدوده غلظت ۲۰۰-۵۰۰ میلی گرم درلیتر هیپوکلریت کلسیم در غلظت های ثابت ۴۷/۰۵mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۶۵/۵۷٪-۵۷/۱۷٪ به دست آمد (نمودار ۴).

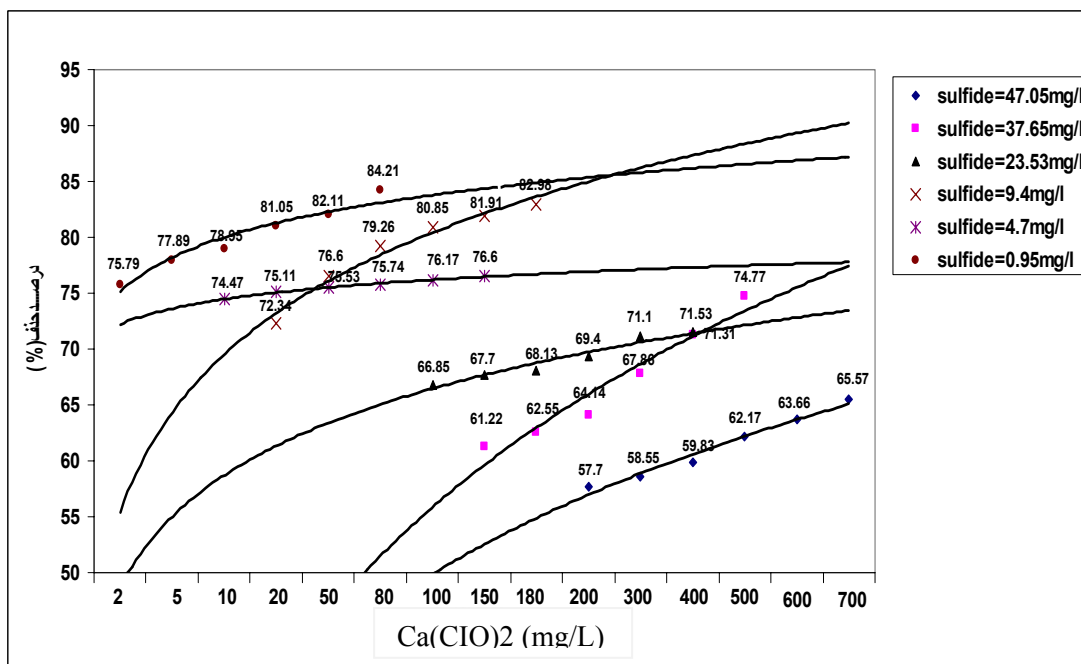
درمحدوده غلظت ۱۸۰-۲۰ میلی گرم درلیتر هیپوکلریت کلسیم درغلظت های ثابت ۹/۴ mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۸۲/۹۸٪-۷۲/۳۴٪، در محدوده غلظت ۱۰۰-۴۰۰ میلی گرم درلیتر هیپوکلریت کلسیم درغلظت های ثابت ۲۳/۵۳mg/L سولفید، بازده حذف سولفید ۷۱/۳۵٪-۶۶/۸۵٪، درمحدوده غلظت ۱۵۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر هیپوکلریت



نمودار ۲- تغییرات درصد حذف سولفید بر حسب غلظت سولفات فرو



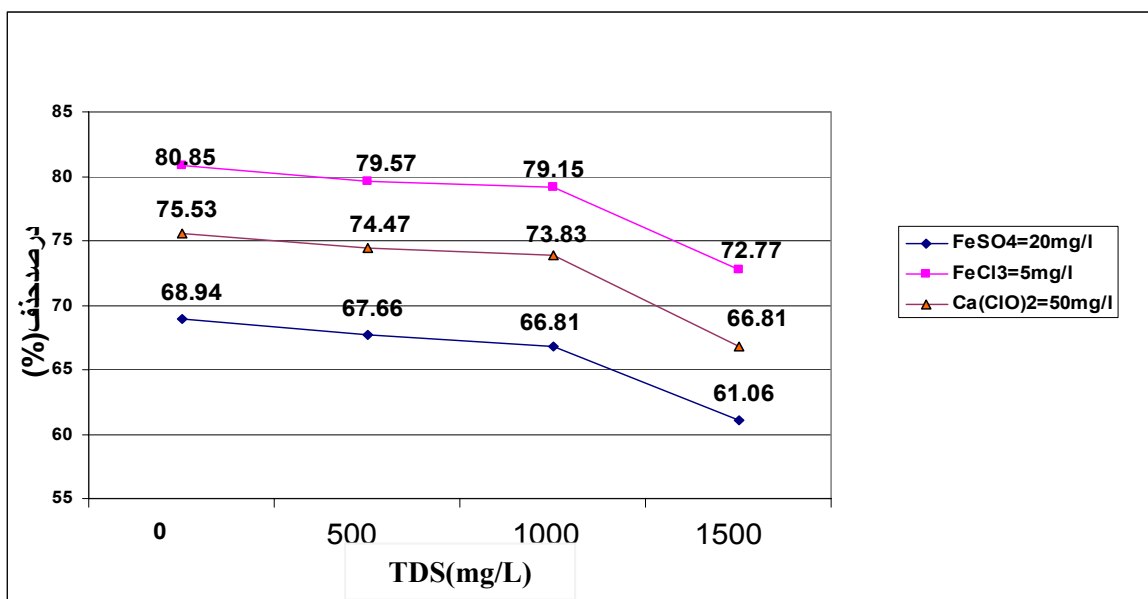
نمودار ۳- تغییرات درصد حذف سولفید بر حسب غلظت کلرورفریک



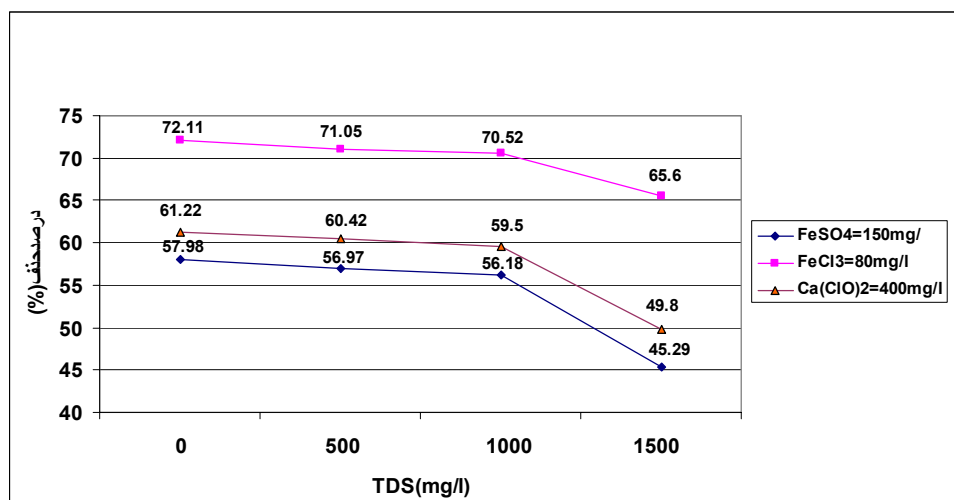
نمودار ۴- تغییرات درصد حذف سولفید بر حسب غلظت هیپوکلریت کلسیم

سولفید در محدوده TDS معادل با ۱۵۰۰-۰ mg/L از، سولفات فرودارای بازده حذف ۴۵/۲۹-۵۷/۹۸٪، کلرورفریک دارای بازده حذف ۶۵/۶-۷۲/۱۱٪ و هیپوکلریت کلسیم دارای بازده حذف ۴۹/۸-۶۱/۲۲٪ بود (نمودارهای ۴ و ۵).

در غلظت های ثابت ۴/۷ mg/L سولفید در محدوده TDS معادل با ۱۵۰۰-۰ mg/L، سولفات فرو دارای بازده حذف ۶۱/۰۶-۶۸/۹۴٪، کلرورفریک دارای بازده حذف ۷۲/۷۷-۸۰/۸۵٪ و هیپوکلریت کلسیم دارای بازده حذف ۶۶/۸۱-۷۵/۵۳٪ بود. در غلظت های ثابت ۳۷/۶۵ mg/L



نمودار ۵- تغییرات درصد حذف سولفید بر حسب TDS در غلظت ۴/۷ mg/L سولفید

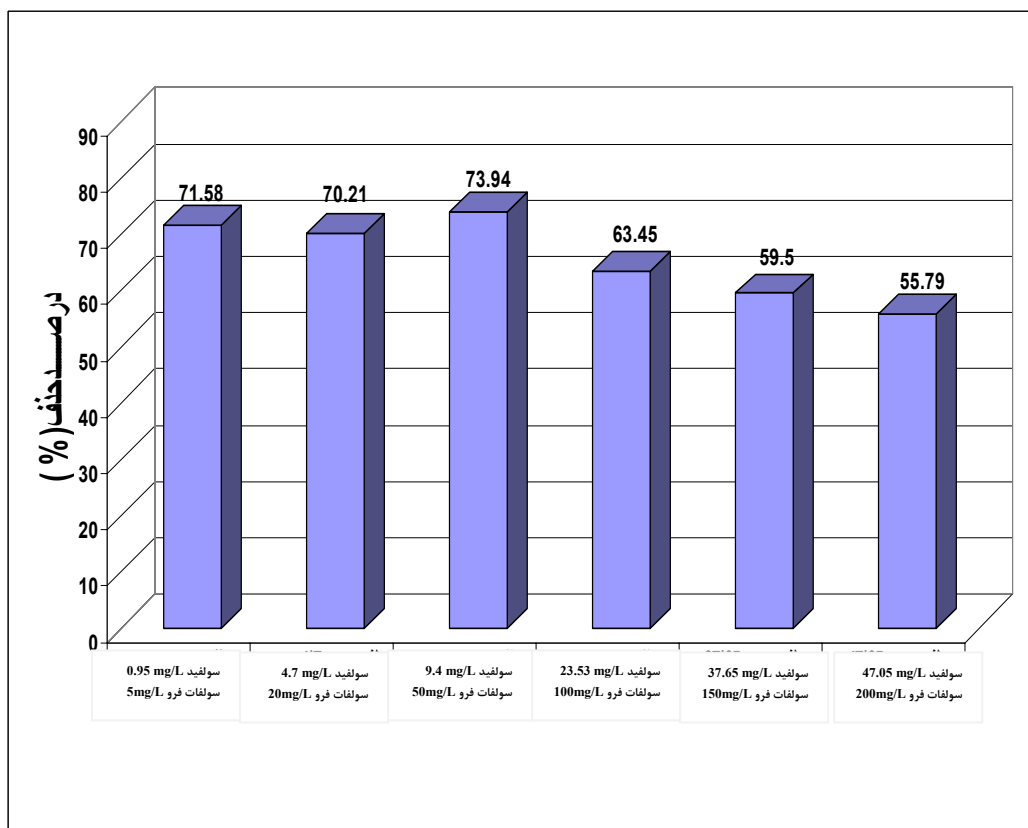
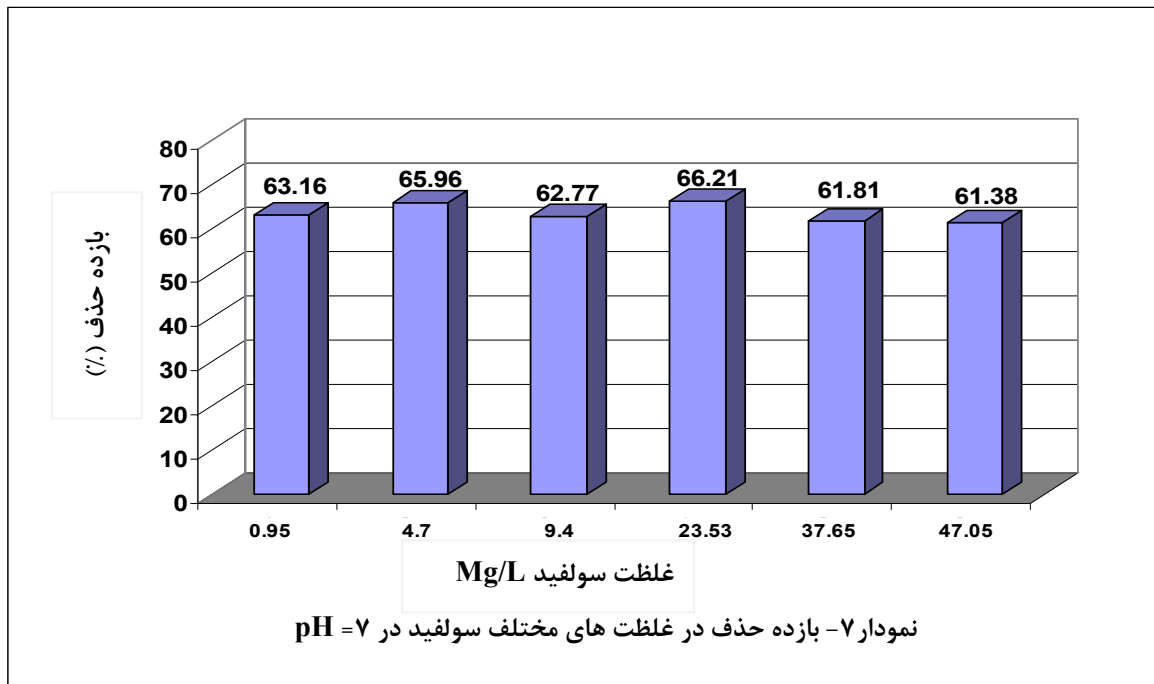


نمودار ۶- تغییرات درصد حذف سولفید بر حسب TDS در غلظت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید

### نتیجه گیری

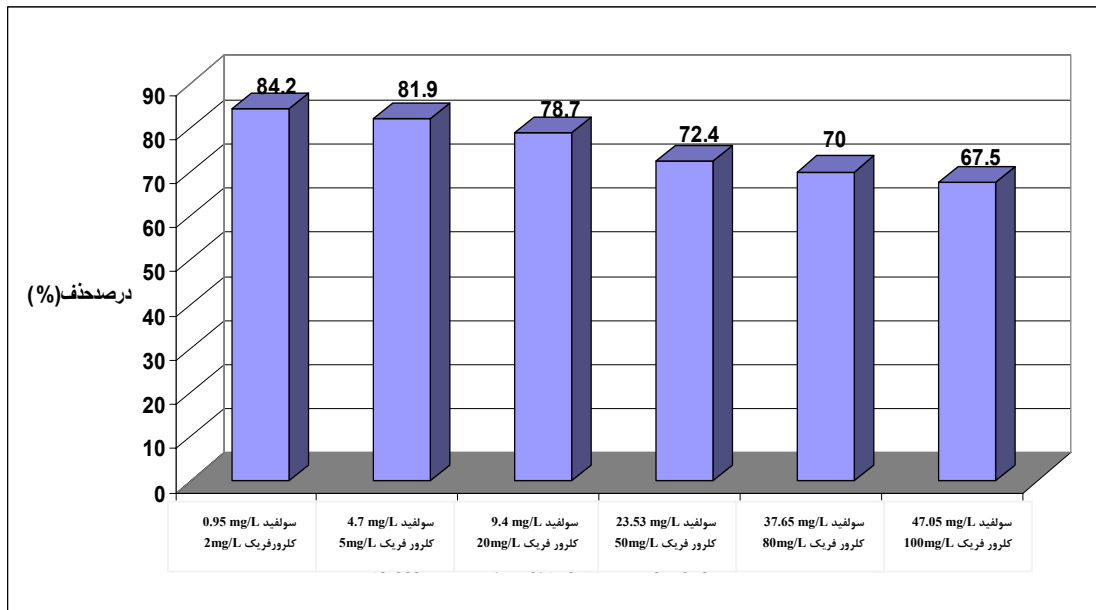
غلظت های ۵۰ mg/l سولفات فرو، ۲۰ mg/L کلورفریک و ۱۰۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم حاصل شد. بیشترین درصد حذف سولفید در غلظت ۲۳/۵۳ mg/L سولفید با غلظت های ۱۰۰ mg/L سولفات فرو، ۵۰ mg/L کلورفریک و ۳۰۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم حاصل شد. بیشترین درصد حذف سولفید در غلظت ۳۷/۶۵ mg/L سولفید با غلظت های ۱۵۰ mg/L سولفات فرو، ۸۰ mg/L کلورفریک و ۴۰۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم حاصل شد. بیشترین درصد حذف سولفید در غلظت ۴۷/۰۵ mg/L سولفید با غلظت های ۲۰۰ mg/L سولفات فرو، ۱۰۰ mg/L کلورفریک و ۵۰۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم حاصل شد. بنابراین کلورفریک در غلظت های کمتر نسبت به هیپوکلریت کلسیم و سولفات فرو دارای بازده حذف بیشتری است (نمودارهای ۸، ۹ و ۱۰). نسبت یون فرو، یون فریک و یون هیپوکلریت به یون سولفید به ترتیب ۵، ۲ و ۱۰ به دست آمد.

آزمایش ها صورت گرفته بر روی پساب حاوی غلظت های مختلف سولفید هیدروژن نشان داد که بیشترین درصد حذف سولفید با تغییر pH، در pH = ۷ بوده و با افزایش pH بازده حذف سولفید تغییر محسوسی ندارد. بیشترین بازده حذف سولفید در غلظت های ۰/۹۵، ۴/۷، ۹/۴، ۲۳/۵۳، ۳۷/۶۵ و ۴۷/۰۵ میلی گرم در لیتر در pH = ۷ به ترتیب ۰/۶۳/۱۶، ۰/۶۵/۹۶، ۰/۶۲/۷۷، ۰/۶۶/۲۱، ۰/۶۱/۸۱ و ۰/۶۱/۳۸ بود (نمودار ۷). بیشترین درصد های حذف سولفید در غلظت ۰/۹۵ mg/L سولفید با غلظت های ۵ mg/L سولفات فرو، ۲ mg/L کلورفریک و ۱۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم، حاصل شد. بیشترین درصد حذف سولفید در غلظت ۴/۷ mg/L سولفید با غلظت های ۲۰ mg/L سولفات فرو، ۵ mg/L کلورفریک و ۵۰ mg/L هیپوکلریت کلسیم حاصل شد. بیشترین درصد حذف سولفید در غلظت ۹/۴ mg/L سولفید با

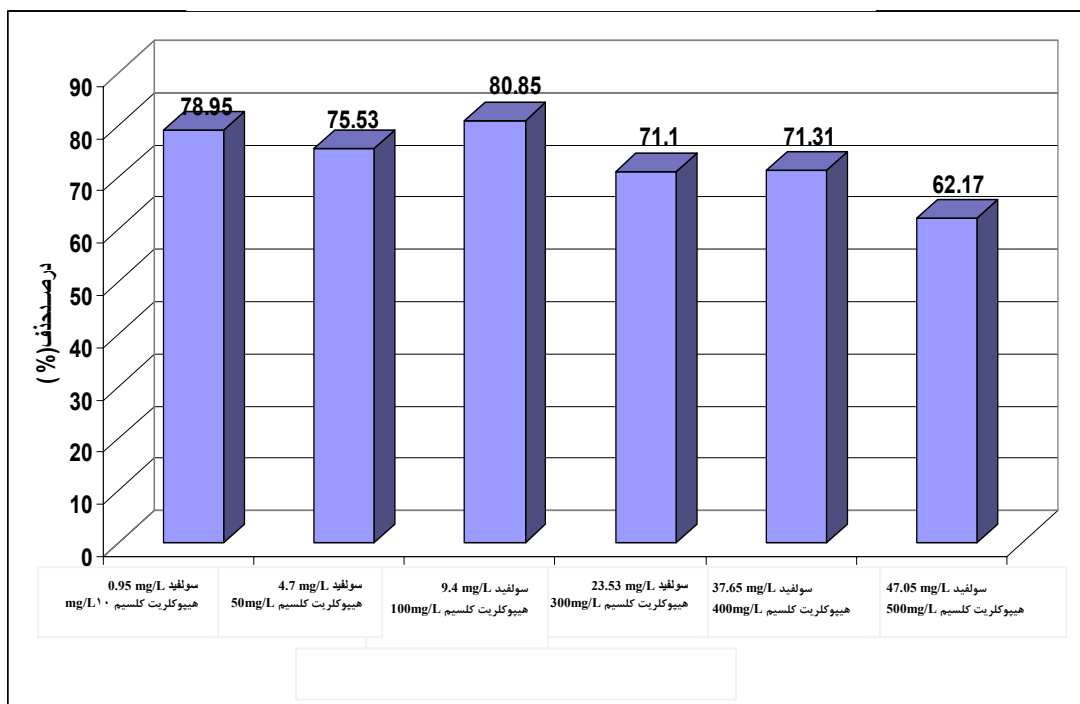


نمودار ۸- درصد حذف سولفید بر حسب غلظت سولفات فرو در کلیه نمونه ها نسبت یون فروبه یون سولفید ۵ به ۱ حفظ شده است





نمودار ۹- درصد حذف سولفید بر حسب غلظت کلرور فریک  
در کلیه نمونه ها نسبت یون فروبه یون سولفید ۲ به ۱ حفظ شده است



نمودار ۱۰- درصد حذف سولفید بر حسب هیپوکلریت کلسیم  
در کلیه نمونه ها نسبت یون هیپو کلریت به یون سولفید ۱۰ به ۱ حفظ شده است

منابع

1. Azad Harden Singh "Stripping Process", Industrial Wastewater Management Handbook, Mc Grow-Hill Book Co. 1976, pp 835-837.
2. Jishun Zhang, "Treatment of Wastewater Containing Sulfide by catalytic oxidation" Water Treatment Journal, vol.5, No.1, Jan.1990, pp.69-76.
3. <http://water.me.vccs.edu/concepts/chlorchemistry.html>.

- htm.  
Effluent:sulphur management strategies".Water Science and Technology Volume 29,number5-6, 1994, pp.433-445.
8. [www.h2o2.com/applications/municipal\\_wastewater/headworks\\_odor\\_H2S\\_control](http://www.h2o2.com/applications/municipal_wastewater/headworks_odor_H2S_control)
  9. Chengh-Ming Li and Sublett Herry L."Microbial Treatment Of Sour Water",Proceeding Of 3RD IAWPRC Regional Conference ASINAN WATERQ VAL 91,changhai,china,1991,pp.III 63-69.
  10. [www.h2o2.com/applications/municipal\\_wastewater/ironsalts.html](http://www.h2o2.com/applications/municipal_wastewater/ironsalts.html)
  4. [www.alken-murray.com](http://www.alken-murray.com). h2srem5.
  5. Fraser J.A.L and sims A.F.E"Hydrogen Proxide in Municipal,Landfill and Industrial Effluent Treatment ", Effluent and Water Treatment Journal,May 1984,pp.184-188.
  6. Houghtan S.R and Mara D,D,"the Effect of sulphide Generation in waste stabilization,ponds on photosynthetic populations and Effluent Quality",Water Science and Technology ,volume 26,number 7-8,1992,pp.1759-1768.
  7. Sharma R.J.,Branion R.M.R. and Pinder K.L,"Anaerobic 350c and 550c Treatment Of A BCTMP/TMP